

# '-シクロプロピル- , -不飽和チオケトンの合成

著者	傘 孝之, 薩摩林 貞美, 山口 智之
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	21
ページ	83-93
発行年	1992-03-20
URL	<a href="http://doi.org/10.14983/00000395">http://doi.org/10.14983/00000395</a>



# $\alpha'$ -シクロプロピル- $\alpha$ , $\beta$ -不飽和 チオケトンの合成

Preparation of  $\alpha'$ -Cyclopropyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated Thioketones

歯学部 傘 孝 之

薩摩林 貞 美

東京理科大学理学部化学科 山 口 智 之

Takayuki KARAKASA and Sadayoshi SATSUMABAYASHI

Department of Chemistry, The Nippon Dental University,  
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

Tomoyuki YAMAGUCHI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo,  
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, JAPAN

(1991 年 11 月 29 日 受理)

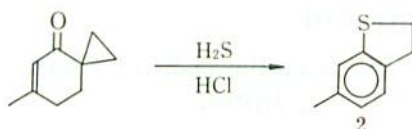
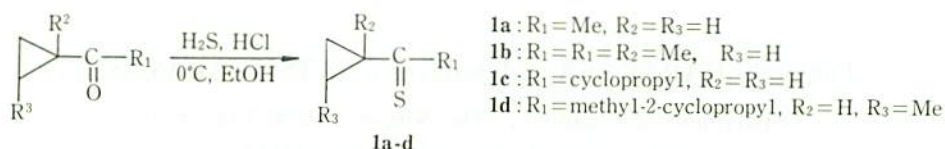
共役チオカルボニル化合物は有機合成上、また材料化学上極めて有用な化合物である。しかしながら、ほとんどの共役チオケトンでは室温では不安定なため、二量体の形で存在する。そして、この二量体は、加熱によりたやすく単量体を発生することから、共役チオケトンの有用な先駆体として種々の反応に利用されている<sup>1)</sup>。

一方、シクロプロパン環は高度に歪んだ環であり、不飽和性を持っているため  $\alpha$ -シクロプロピルチオケトンは  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和チオケトンのホモ同族体と見なすことができる。そこで、我々は共役チオケトンの研究のいっかんとして  $\alpha$ -シクロプロピルチオケトンの合成に興味をもった。しかし、現在までに知られている  $\alpha$ -シクロプロピルチオケトンの合成例は少ない。例えば、脂肪族  $\alpha$ -シクロプロピルチオケトンには **1a-d** のような構造

のものがある<sup>2)</sup>。

また環状の  $\alpha$ -シクロプロピル  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -不飽和チオケトンでは, シクロプロパン環が[1, 3]転移をして5員環を含む縮合環(2)を生成することが報告されている<sup>2)</sup>。一方, 芳香族シクロプロピルチオケトンは, 現在までにほとんどその合成例が報告されていない。これは脂肪族のものと異なり  $\alpha$ -位に水素原子があると化合物(3)のようにた易くエンチオール化するためである<sup>2)</sup>。

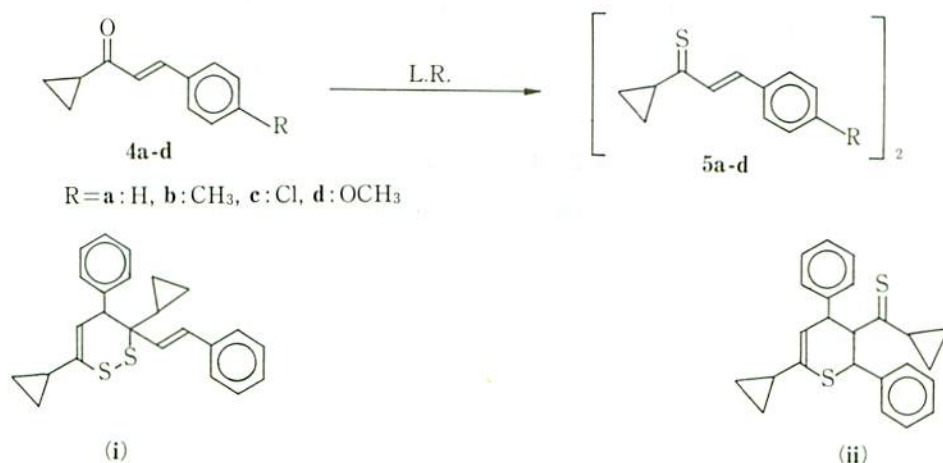
以上の報告から,  $\alpha$ -シクロプロピルチオケトンは不安定であることが予想された。そこで,  $\alpha'$ -シクロプロピル- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンをチオン化して, 一旦安定な二量体として取り出し, この二量体を  $\alpha'$ -シクロプロピル- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和チオケトンの先駆体として用いることを検討した。今回は, この二量体の合成について報告する。



## 結果と考察

1-Cyclopropyl-3-phenyl-2-propene-1-one(4a)とLawesson 試薬 (L.R.) を Dry エチレングリコールジメチルエーテル中, 室温で反応させた。反応は TLC によりモニターし, ケトンのスポットの消失を反応終点とした。生成物は TLC において原料ケトンのスポットより上に2点できた。カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン=1:8) により原点成分を除いた。この2点は, 更にカラムクロマトグラフィーをおこない <sup>1</sup>H-

NMR スペクトルを測定できる純度にできたが、両生成物とも不安定なためそれ以上の精製はできなかった。両生成物の構造は、ジチン型<sup>3)</sup> 及びチオピラン型<sup>4)</sup> チオカルコン二量体の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルと比較することにより帰属した。その結果、TLC における上の成分は(i), 下の成分は(ii)であった。



また他のケトン(4b, 4c, 4d)についても同様に反応を行い、相当するチオンダイマーを得た。

しかし、これらのチオンダイマーは不安定なため、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定や元素分析が行えなかった。そこで、 $\alpha'$ -シクロプロピル  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和チオケトンダイマーを熱分解することにより発生すると予想されるモノマーを補足するため、オレフィンとの反応を試みた。

ジェノフィルに対称オレフィンである2-ノルボルネンを用い、チオンダイマー(5a-d)をベンゼン溶媒中で reflux した。反応はいずれも TLC において、原料であるチオンダイマー(5a-d)のスポットが消失した時を終了とした。生成物は原料のスポットよりも上に1点できた。反応終了後、カラムクロマトグラフィー ([a-c]; クロロホルム:ヘキサン=1:15), ([d]; 酢酸エチル:ヘキサン=1:4) により生成物を単離精製したところ白色結晶(6a-d)が得られた。

生成物(6a-d)の構造決定には、 $^1\text{H}$ -NMR, Mass スペクトル, 及び元素分析を用いた。ノルボルナン骨格とチオピラン骨格に付いた水素の帰属は、主に H, H COSY の交差ピークから行った。また、 $J_{6,7}$  と  $J_{9,11}$  がほぼ  $0\text{Hz}$  であることから、チオンモノマーはノルボルネンの exo 面から付加したことがわかった。

表1 4a と L.R. の反応における生成物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

TLC における上の成分 (i)	TLC における下の成分 (ii)
$\delta$	$\delta$
0.40-1.80(m, 10 H)	0.37-1.83(m, 10 H)
3.70 (d, $J=5.6$ , 1 H)	3.95 (dd, $J=4.0$ $J=6.4$ , 1 H)
5.80 (d, $J=15.2$ , 1 H)	4.43 (dd, $J=4.0$ $J=11.2$ , 1 H)
5.82 (d, $J=5.6$ , 1 H)	4.83 (d, $J=11.2$ , 1 H)
6.47 (d, $J=15.2$ , 1 H)	5.78 (d, $J=6.4$ , 1 H)
7.23 (m, 10 H)	7.20 (m, 10 H)

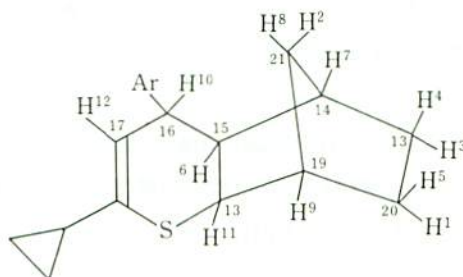
表2 4a-d と L.R. の反応

	R	温度(°C)	時間(h)	収率(%)	生成物
5a	H	r.t.	5	41.8	橙 oil
5b	CH <sub>3</sub>	r.t.	5	42.3	橙 oil
5c	Cl	r.t.	4	43.4	橙 oil
5d	OCH <sub>3</sub>	r.t.	4	35.5	橙 oil



表3 5a-d と 2-ノルボルネンの反応

	R	温度(°C)	時間(h)	収率(%)	生成物	融点(°C)
6a	H	reflux	2.5	39.6	白色結晶	95.0-96.0
6b	CH <sub>3</sub>	reflux	2.5	42.7	白色結晶	62.5-63.5
6c	Cl	reflux	3.0	50.4	白色結晶	86.5-87.5
6d	OCH <sub>3</sub>	reflux	3.0	37.2	白色結晶	72.5-73.0





化合物(6a-d)の機器分析データ ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Mass スペクトル, 元素分析) は, 表4~7に示した。

次に, ジエノフィルに非対称オレフィンであるアクリロニトリルを用い, チオンダイマー(5a)との Diels-Alder 反応を行った。チオンダイマー(5a)に対して過剰のアクリロニ

表4 6a

<sup>1</sup> H-NMR							
$\delta$							
0.566-0.689(m, 4 H)							
H <sup>1</sup>	1.042(dddd, J <sub>1 2</sub> =2.0 J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>1 4</sub> =4.4 J <sub>1 5</sub> =12.0, 1 H)						
H <sup>2</sup>	1.134(ddddd, J <sub>1 2</sub> =2.0 J <sub>2 3</sub> =2.0 J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>2 8</sub> =10.0 J <sub>2 9</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>3</sup>	1.242(dddd, J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>2 3</sub> =2.0 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>3 5</sub> =4.4, 1 H)						
H <sup>4</sup>	1.420(dddd, J <sub>1 4</sub> =4.4 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>4 5</sub> =12.0 J <sub>4 7</sub> =4.4, 1 H)						
1.546-1.630(m, 2 H)							
H <sup>6</sup>	1.852(dd, J <sub>5 10</sub> =10.5 J <sub>6 11</sub> =8.0, 1 H)						
H <sup>7</sup>	2.028(ddd, J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>4 7</sub> =4.4 J <sub>7 8</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>8</sup>	2.191(dddd, J <sub>2 8</sub> =10.0 J <sub>7 8</sub> =1.5 J <sub>8 9</sub> =1.5 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
H <sup>9</sup>	2.227(ddd, J <sub>2 9</sub> =1.5 J <sub>5 9</sub> =4.4 J <sub>8 9</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>10</sup>	2.953(dd, J <sub>6 10</sub> =10.5 J <sub>10 12</sub> =4.0, 1 H)						
H <sup>11</sup>	2.982(dd, J <sub>6 11</sub> =8.0 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
H <sup>12</sup>	5.954(d, J <sub>10 12</sub> =4.0, 1 H)						
7.218-7.257(m, 3 H)							
7.316-7.350(m, 2 H)							
<sup>13</sup> C-NMR							
4.8(t)	5.8(t)	17.0(d)	29.2(t)	29.9(t)	34.0(t)	41.2(d)	43.6(d)
48.6(d)	51.1(d)	58.4(d)	126.2(d)	128.4(d)	128.4(d)	128.6(d)	140.7(s)
145.5(s)							
MS 70 eV m/z(%)							
282(M <sup>+</sup> , 77.8)	187(cyclopropyl-C(S)CH=CHPh <sup>+</sup> , 100)	147(17.6)	141(42.5)				
128(18.9)	115(23.9)						
元素分析							
C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> S							
	C(%)	H(%)	S(%)				
計算値	80.80	7.85	11.35				
測定値( 1 回目)	80.68	7.85	11.28				
( 2 回目)	80.57	7.85	11.25				

トリルを加え、アルゴン雰囲気中で reflux した。反応は TLC において、原料の2つのスポットと、その下に現れた生成物の2つのスポットの濃さが一定となった時を終点とした。カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：16）により2つの生成物を分離精製した結果、共に無色結晶[TLCにおける上のスポット＝化合物(7)；下のスポット＝

表5 6b

<sup>1</sup> H-NMR							
$\delta$							
0.560-0.680(m, 4 H)							
H <sup>1</sup>	1.042(dddd, J <sub>1 2</sub> =2.0 J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>1 4</sub> =4.3 J <sub>1 5</sub> =12.0, 1 H)						
H <sup>2</sup>	1.125(ddddd, J <sub>1 2</sub> =2.0 J <sub>2 3</sub> =2.0 J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>2 8</sub> =10.0 J <sub>2 9</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>3</sup>	1.237(dddd, J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>2 3</sub> =2.0 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>3 5</sub> =4.3, 1 H)						
H <sup>4</sup>	1.417(dddd, J <sub>1 4</sub> =4.3 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>4 5</sub> =12.0 J <sub>4 7</sub> =4.3, 1 H)						
1.554-1.625(m, 2 H)							
H <sup>6</sup>	1.830(dd, J <sub>6 10</sub> =10.8 J <sub>6 11</sub> =8.0, 1 H)						
H <sup>7</sup>	2.031(ddd, J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>4 7</sub> =4.3 J <sub>7 8</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>8</sup>	2.182(dddd, J <sub>2 8</sub> =10.0 J <sub>7 8</sub> =1.5 J <sub>8 9</sub> =1.5 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
H <sup>9</sup>	2.220(ddd, J <sub>2 9</sub> =1.5 J <sub>5 9</sub> =4.3 J <sub>8 9</sub> =1.5, 1 H)						
2.348(s, 3 H)							
H <sup>10</sup>	2.916(dd, J <sub>6 10</sub> =10.8 J <sub>10 12</sub> =3.5, 1 H)						
H <sup>11</sup>	2.974(dd, J <sub>6 11</sub> =8.0 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
H <sup>12</sup>	5.935(d, J <sub>10 12</sub> =3.5, 1 H)						
7.118-7.155(m, 4 H)							
<sup>13</sup> C-NMR							
4.8(t)	5.8(t)	17.0(d)	21.0(q)	29.2(t)	30.0(t)	34.0(t)	41.2(d)
43.6(d)	48.1(d)	51.1(d)	58.4(d)	128.5(d)	128.8(d)	129.1(d)	135.7(s)
140.5(s)	142.5(s)						
MS 70 eV m/z(%)							
296(M <sup>+</sup> , 50.7) 202(30.3) 187(cyclopropyl-C(S)CH=CHPh <sup>+</sup> , 100) 155(18.8)							
128(10.6) 105(13.6)							
元素分析							
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> S							
	C(%)	H(%)	S(%)				
計算値	81.02	8.16	10.82				
測定値(1回目)	81.03	8.17	10.71				
(2回目)	—	—	10.78				

化合物(8)]が得られた。

これらの構造は, IR,  $^1\text{H-NMR}$ , Mass スペクトルを用いて決定した。

化合物(7)(8)は, いずれも IR スペクトルにより  $2240\text{ cm}^{-1}$  にニトリル基の吸収が確認され, また Mass スペクトルでは 241 に分子イオンピークが現れた。

表 6 6c

<sup>1</sup> H-NMR							
$\delta$							
0.557-0.692(m, 4 H)							
H <sup>1</sup>	1.035(dddd, J <sub>1 2</sub> =1.5 J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>1 4</sub> =4.5 J <sub>1 5</sub> =12.0, 1 H)						
H <sup>2</sup>	1.139(ddddd, J <sub>1 2</sub> =1.5 J <sub>2 3</sub> =1.5 J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>2 8</sub> =10.5 J <sub>2 9</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>3</sup>	1.244(dddd, J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>2 3</sub> =1.5 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>3 5</sub> =4.5, 1 H)						
H <sup>4</sup>	1.434(dddd, J <sub>1 4</sub> =4.5 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>4 5</sub> =12.0 J <sub>4 7</sub> =4.5, 1 H)						
1.562-1.637(m, 2 H)							
H <sup>6</sup>	1.796(dd, J <sub>6 10</sub> =11.0 J <sub>6 11</sub> =8.0, 1 H)						
H <sup>7</sup>	1.987(ddd, J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>4 7</sub> =4.5 J <sub>7 8</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>8</sup>	2.165(dddd, J <sub>2 8</sub> =10.5 J <sub>7 8</sub> =1.5 J <sub>8 9</sub> =1.5 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
H <sup>9</sup>	2.226(ddd, J <sub>2 9</sub> =1.5 J <sub>5 9</sub> =4.5 J <sub>8 9</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>10</sup>	2.934(dd, J <sub>6 10</sub> =11.0 J <sub>10 12</sub> =4.0, 1 H)						
H <sup>11</sup>	2.969(dd, J <sub>6 11</sub> =8.0 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
H <sup>12</sup>	5.884(d, J <sub>10 12</sub> =4.0, 1 H)						
7.159-7.186(m, 2 H)							
7.287-7.314(m, 2 H)							
<sup>13</sup> C-NMR							
4.8(t)	5.8(t)	17.0(d)	29.1(t)	29.8(t)	34.0(t)	41.1(d)	43.6(d)
47.9(d)	51.0(d)	58.5(d)	127.8(d)	128.5(d)	130.0(d)	132.0(s)	141.2(s)
144.0(s)							
MS 70 eV m/z(%)							
316(M <sup>+</sup> 89.0) 222(cyclopropyl-C(S)CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl <sup>+</sup> , 100)							
187(cyclopropyl-C(S)CH=CHPh <sup>+</sup> , 89.0) 175(61.1) 153(26.0)							
125(CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl <sup>+</sup> , 27.9) 115(18.8)							
元素分析							
C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> SCl							
	C(%)	H(%)	S(%)				
計算値	72.01	6.68	10.12				
測定値(1回目)	71.90	6.68	10.08				
(2回目)	—	—	10.13				



また、化合物(7)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは4-位の水素がddで現れていることから、3-位にニトリル基があることがわかった。化合物(8)においてはH, H COSYの交差ピークから3-位の炭素原子には水素が1つしか結合していないことが確認された。化合物(7)と(8)は、互いにエピマーであることがわかった。

表 7 6d

<sup>1</sup> H-NMR							
δ							
0.562-0.684(m, 4 H)							
H <sup>1</sup>	1.045(dddd, J <sub>1 2</sub> =2.0 J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>1 4</sub> =4.5 J <sub>1 5</sub> =12.0, 1 H)						
H <sup>2</sup>	1.125(ddddd, J <sub>1 2</sub> =2.0 J <sub>2 3</sub> =2.0 J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>2 8</sub> =10.0 J <sub>2 9</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>3</sup>	1.240(dddd, J <sub>1 3</sub> =12.0 J <sub>2 3</sub> =2.0 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>3 5</sub> =4.5, 1 H)						
H <sup>4</sup>	1.425(dddd, J <sub>1 4</sub> =4.5 J <sub>3 4</sub> =12.0 J <sub>4 5</sub> =12.0 J <sub>4 7</sub> =4.5, 1 H)						
1.562-1.629(m, 2 H)							
H <sup>6</sup>	1.806(dd, J <sub>6 10</sub> =10.8 J <sub>6 11</sub> =8.0, 1 H)						
H <sup>7</sup>	2.028(ddd, J <sub>2 7</sub> =1.5 J <sub>4 7</sub> =4.5 J <sub>7 8</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>8</sup>	2.178(dddd, J <sub>2 8</sub> =10.0 J <sub>7 8</sub> =1.5 J <sub>8 9</sub> =1.5 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
H <sup>9</sup>	2.220(ddd, J <sub>2 9</sub> =1.5 J <sub>5 9</sub> =4.5 J <sub>8 9</sub> =1.5, 1 H)						
H <sup>10</sup>	2.905(dd, J <sub>6 10</sub> =10.8 J <sub>10 12</sub> =4.0, 1 H)						
H <sup>11</sup>	2.972(dd, J <sub>6 11</sub> =8.0 J <sub>8 11</sub> =1.0, 1 H)						
3.811(s, 3 H)							
H <sup>12</sup>	5.982(d, J <sub>10 12</sub> =4.0, 1 H)						
6.860-6.912(m, 2 H)							
7.139-7.169(m, 2 H)							
<sup>13</sup> C-NMR							
4.7(t)	5.8(t)	17.0(d)	29.2(t)	29.9(t)	34.0(t)	41.2(d)	43.6(d)
47.7(d)	51.1(d)	55.2(q)	58.6(d)	113.8(d)	128.8(d)	129.4(d)	137.6(s)
140.5(s)	158.1(s)						
MS 70 eV m/z(%)							
312(M <sup>+</sup> , 62.0) 218(cyclopropyl-C(S)CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , 100) 203(24.0)							
187(cyclopropyl-C(S)CH=CHPh <sup>+</sup> , 47.6) 171(47.7) 121(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , 23.8)							
115(15.7)							
元素分析							
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> OS							
	C(%)	H(%)	S(%)				
計算値	76.88	7.74	10.26				
測定値(1回目)	76.96	7.78	10.17				
(2回目)	—	—	10.28				

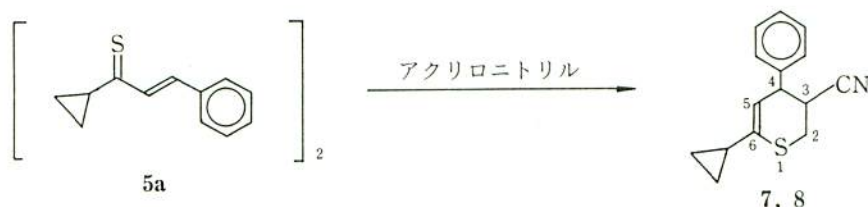


表 8 5a とアクリロニトリルの反応

温度(°C)	時間(h)	生成物	収率(%)	融点(°C)
reflux	2.5	[化合物 7]無色結晶	9.6	76.5- 77.0
		[化合物 8]無色結晶	40.8	101.0-101.5

## 実 験

全ての融点は未補正である。IR スペクトルは日立製赤外分光機 285 で測定した。 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルは日本電子製超伝導核磁気共鳴装置 JMN-GSX 500 型、及び  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは日本電子製高分解能核磁気共鳴装置 JMN-FX 100 型を用い、TMS を内部基準として  $\text{CDCl}_3$  中で測定した。マススペクトルは日立製 M-80 を用いて測定した。カラム充填剤はフロリジル 100-200 mesh 及びワコーゲル C-200 を使用した。TLC はメルク社製 Kieselgel 60 F<sub>254</sub> を使用した。

1-Cyclopropyl-3-aryl-2-propene-1-one (4a-d)<sup>5)</sup>の合成

エタノール (7 ml) 中にシクロプロピルメチルケトン (8.4 g, 0.1 mol) とアルデヒドを加え攪拌しながら、その中に水酸化ナトリウム水溶液 (7ml, 20 %) を 30 分かけてゆっくりと滴下した。滴下後、反応温度を 40°C に保ちながら 3 時間攪拌し冷却した。生成物を溜過した後中性になるまで水とエタノールで洗浄し、エタノールで再結晶を行った。

アルデヒド：ベンズアルデヒド (10.6 g, 0.1 mol)

：p-トルアルデヒド (12.0 g, 0.1 mol)

：p-クロロベンズアルデヒド (14.05 g, 0.1 mol)

：p-アニスアルデヒド (13.6 g, 0.1 mol)

4a：白色結晶；収率 64.2 %；反応時間 3.5 時間；m.p 51.8-52.3°C

4b：白色結晶；収率 68.4 %；反応時間 3.5 時間；m.p 79.0-79.5°C

4c：淡黄色結晶；収率 67.3 %；反応時間 3.5 時間；m.p 60.0-60.5°C

4d：白色結晶；収率 55.0 %；反応時間 3.5 時間；m.p 69.2-69.8°C

## ケトン(4a-d)とL.R.との反応

$\alpha'$ -シクロプロピル  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン (4a: 1.72 g, 10 mmol; 4b: 1.86 g, 10 mmol; 4c: 2.07 g, 10 mmol; 4d: 2.02 g, 10 mmol) それぞれと L.R. (4.0 g, 10 mmol) を Dry エチレングリコールジメチルエーテル溶媒中, 室温で反応させた。生成物は TLC で a-c においては原料のスポットの上に 2 点, d においては原料のスポットの上に 3 点できた。これらは  $\alpha'$ -シクロプロピル  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -不飽和チオケトンのダイマーの異性体であることはわかったが, 不安定で互いに極性が近いことから 1 成分ずつの分離精製は大変困難であるため, カラムクロマトグラフィー ([a-c]; 酢酸エチル: ヘキサン = 1 : 8), ([d]; 酢酸エチル: ヘキサン = 1 : 4) により分解物 (TLC における原点スポット) だけを除き, ダイマーの異性体の混合物として, 2-ノルボルネン及びアクリロニトリルとの反応に用いた。

## チオンダイマー(5a-d)と2-ノルボルネンとの反応

チオンダイマー(5a-d)に, その 1.2 倍モルの 2-ノルボルネンを加え Dry  $C_6H_6$  溶媒中, アルゴン雰囲気下で reflux を行った。生成物は TLC スポットで混合物(5a-d)の上に 1 点現れた。カラムクロマトグラフィー ([a-c]; クロロホルム: ヘキサン = 1 : 15), ([d]; 酢酸エチル: ヘキサン = 1 : 4) によりこれを単離しエタノールで再結晶を行った結果, 白色結晶(6a-d)を得た。

## チオンダイマー(5a)とアクリロニトリルとの反応

チオンダイマー(5a) (1.95 g, 10.0 mmol) に, 過剰のアクリロニトリル (5.0 g) を加えアルゴン雰囲気下で reflux を行った。生成物は TLC スポットで原料の下に 2 点現れ, 反応は TLC において原料のスポットと生成物のスポットの濃さが一定となった時を終了とし, 2.5 時間反応させた。カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル: ヘキサン = 1 : 16) によりこの 2 成分を分離し, エタノールで再結晶を行った結果, とともに無色結晶 (TLC における上の成分 = 化合物(7), 下の成分 = 化合物(8)) が得られた。

7:  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 0.679~0.766(m, 4 H), 1.562~1.15(m, 1 H), 3.000~3.099(m, 3 H), 3.766(dd,  $J$  = 4.0, 7.0 Hz, 1 H), 5.586(d,  $J$  = 4.0 Hz, 1 H), 7.211~7.378(m, 5H): MS 70 eV  $m/z$ (%) 241( $M^+$  41.5), 187(cyclopropyl-C(S)CH=CHPh $^+$ , 100), 147(18.6), 141(39.1), 115(17.8)

8:  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 0.667~0.775(m, 4 H), 1.557~1.616(m, 1 H), 3.039~3.098(m, 2

H), 3.316(ddd, J=4.5, 4.5, 7.5 Hz, 1 H), 3.780(dd, J=4.5, 4.5 Hz, 1 H), 5.647(d, J=4.5 Hz, 1 H), 7.258~7.394(m, 5 H) : MS 70 eV m/z(%) 241(M<sup>+</sup>, 39.0), 187(cyclopropyl-C(S)CH=CHPh<sup>+</sup>, 100), 147(18.8), 141(37.0), 115(18.7)

## 文 献

- 1) D.L. Boger and S.M. Weinreb, 'Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis', Academic Press, London, p214 (1987)
- 2) C. Fournier, D. Paquer and M. Vazeux, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **11**, 2753 (1975)
- 3) 傘 孝之, 日本歯科大学紀要第 16 号, 115 (1987)
- 4) J.P. Pradere, G. Bouet and H. Quiniou, *Tetrahedron Lett.*, 3471 (1972) : T. Karakasa and S. Motoki, *J. Org. Chem.*, **43**, 4147 (1978)
- 5) S.C. Bunce, H.J. Dorsman and F.D. Popp, *J. Am. Chem. Soc.*, 303 (1963)